

DERWENT-ACC-NO: 1977-83851Y

DERWENT-WEEK: 197747

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst for treating waste gas -
comprising particles coated with e.g. alumina or active
carbon to prevent poisoning

PATENT-ASSIGNEE: TDK ELECTRONICS CO LTD [DENK]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0039069 (April 7, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 52122290 A	000	October 14, 1977
	N/A	N/A

INT-CL (IPC): B01J021/04, B01J023/02, B01J035/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52122290A

BASIC-ABSTRACT:

Catalyst comprises particles at least partially coated with a porous layer of a compsn. different from the catalyst.

The material consists of ≥ 1 of Al₂O₃, active carbon, alkali metal oxide, alkaline earth metal oxide, oxide of the transition metal, such as Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Zn, or Cd, or sulphate. Pref. coating is 5-103u thick and covers 10-100% of the catalyst surface.

Deactivation of the catalyst by poisoning by S, P, Pb, Ca, Ni, etc. is prevented, and the life of the catalyst is increased.

TITLE-TERMS: CATALYST TREAT WASTE GAS COMPRISE PARTICLE

COATING ALUMINA ACTIVE
CARBON PREVENT POISON

DERWENT-CLASS: E36 H06 J01

CPI-CODES: E31-D; E31-H01; E31-N04; E33; E34; E35;
H06-C01A; H06-C02B;
H06-C03B; J01-E02D; J04-E04A; N01; N02; N03;
N04-A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C800 C730 C108 C107 C307 C803 C802 C807 C804 C801
C520 N160 Q431 M740 M750 M411 M417 M424 M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A111 A425 A428 A430 A548 C810 A940 C730 C108 C106
C316 C803 C802 C807 C805 C804 C801 A119 C540 C550
A313 A400 A426 A427 A429 A500 N160 Q421 M740 M750
M781 Q508 R032 R035 R036 M411 M902

PAT-NO: JP352122290A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 52122290 A
TITLE: CATALYST FOR TREATING EXHAUST GAS
PUBN-DATE: October 14, 1977

INVENTOR- INFORMATION:

NAME
ADACHI, SHICHIRO
KOYAMA, AKIO
TAKAYAMA, MASARU

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TDK CORP	N/A

APPL-NO: JP51039069

APPL-DATE: April 7, 1976

INT-CL (IPC): B01J035/10, B01J023/70, B01J023/34,
B01J023/06, B01J023/02
, B01J021/18, B01J021/04, B01D053/34,
C01B021/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To stabilize the activity of a catalyst over a long time without poisoning the catalyst component by coating at least a part of the surface of the catalyst with a porous substance layer different from the catalyst component.

COPYRIGHT: (C) 1977, JPO&Japio

公開特許公報

昭52-122290

⑤Int. Cl².
 B 01 J 35/10
 B 01 J 21/04
 B 01 J 21/18
 B 01 J 23/02
 B 01 J 23/06
 B 01 J 23/34
 B 01 J 23/70 //
 B 01 D 53/34
 C 01 B 21/02

識別記号
 107

⑥日本分類
 13(9) G 0
 13(9) G 1
 13(9) G 11
 13(7) A 11
 14 D 12

庁内整理番号
 6703-4A
 6703-4A
 6703-4A
 7305-4A
 6579-41

⑦公開 昭和52年(1977)10月14日
 発明の数 1
 審査請求 有

(全3頁)

⑧排ガス処理用触媒

⑨特 願 昭51-39069
 ⑩出 願 昭51(1976)4月7日

⑪發明者 安達七郎
 東京都千代田区内神田2丁目14
 番6号 東京電気化学工業株式
 会社内

⑫發明者 小山昭雄

東京都千代田区内神田2丁目14
 番6号 東京電気化学工業株式
 会社内

⑬出願人 東京電気化学工業株式会社
 東京都千代田区内神田2丁目14
 番6号

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

排ガス処理用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 排ガスを処理する際に用いられる触媒であって、触媒成分とは異なる多孔質な層で触媒の少くとも一部表面を覆うことを特徴とする排ガス処理用触媒。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の排ガス処理用触媒において、触媒の少くとも1部表面を覆う物質は、酸化アルミニウム^{ニス-4}、活性炭、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、鉄、マンガン、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、カドミウム等の遷移金属酸化物又は硫酸塩から選ばれた少くとも1種からなることを特徴とする排ガス処理用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は窒素酸化物を含有する排ガスの処理用触媒に関する。さらに詳しくいえば、本発明は窒素酸化物(以下NU_xと称す)及び硫酸

化物を同時に含有するガス中のNU_xを効果的に還元除去する排ガスの処理に於て好適な触媒に関する。

自動車の排ガスや、各種燃焼炉、重油バーナ、焼却炉、化学プラント等からの排ガス中に含まれているNU_xによる大気汚染が社会的問題として取り上げられ、この効果的な無害化手段の出現が要望されている。

これまで、排ガス中のNU_xを除去する手段としては、洗浄液に通過させ液に吸収させる方法、吸着剤を用いて吸着させる方法、触媒と接触させて無害物質に変換させる方法などが知られている。

しかしながら洗浄法は多量の液体を使用するので、取扱いが不便である上に大規模な設備を必要とし、又吸着法は大量の排ガス処理に不適当であった。そのため触媒を用いて処理する方法が目を浴びることとなり、この排ガス処理用触媒として、白金族金属や鉄、マンガン、銅、モリブデン、バナジウムなどの金属酸化物又は

これらをアルミナ、シリカ等の担体に担持させた触媒が種々提案されている。しかしながら上記従来より公知の触媒は排ガス中に含有される主として硫酸化物による被毒に弱く、寿命特性の点において問題があった。

本発明は、上記欠点を解消し、窒素酸化物含有排ガス中の硫酸、鉛、カルシウム、ニッケル等の化合物、水蒸気、バナジウム化合物、ニッケル化合物等によって触媒成分が被毒されることなくその触媒活性が長時間安定して維持される安価な触媒を提供するものである。

すなわち本発明は排ガス中の硫酸化物を無害化する際に用いられる触媒であって、使用する触媒とは異なる多孔質な物質で触媒の少くとも一部表面を覆った二重構造とすることにより、硫酸、硝酸、鉛等の化合物を選択的に多孔質な物質に吸着させ、触媒成分への吸着もしくは付着を防止して触媒活性の劣化を防止し、更には触媒成分と硫酸化合物等とが反応して、触媒の強度が著しく劣化するのを防止しようとするもの

である。

本発明で用いられる多孔質な物質としては、
硫酸化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2-4$ 、活性炭や Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属酸化物； MgO 、
 CaO 、 SrO 等のアルカリ土類酸化物； Fe 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 Zn 、 Cd 等の遷移金属酸化物及びそれらの混合物ならびに化合物、更には、それらの硫酸塩等の化合物等が用いられる。

また、触媒とは異なる多孔質とは、触媒表面を、必ずしも触媒活性を持たない物質で覆って触媒を保護しようという発明の主旨から、適度に多孔質で反応物質及び生成物が触媒表面に出入する際の大きな妨げにはならない様にすることを意味するものであり、またその被覆する厚さは $5 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ あれば十分であり、その被覆割合も触媒の表面積に対して 10% ～ 100% で十分である。更に、本発明で用いられる触媒成分としては、排ガス処理用触媒として知られている白金族担持触媒、バナジウム、鉄、銅、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、モリブデン、タンクステン等の遷移金属酸

化物焼結体及びそれらを担体に持したもの及びそれらの硫酸塩を担体に担持したもの等をはじめ排ガス処理用触媒として有効なものであれば特定の成分に限定されないのは、本発明の主旨から当然である。

本発明の処理の対象とする排ガスとしては、 NO_x を含有するボイラー排ガス、各種燃焼炉、重油バーナ、焼却炉、化学プラント、自動車等からの排ガスがある。

NO_x の接触還元に於て必要に応じて添加される還元性ガスとしては、一酸化炭素、硫酸水素、水素、炭化水素またはこれらの混合物、または水性ガスなどがある。

以下の実施例では還元性ガスとしてアンモニアを用いたが、発明の主旨から明らかのように、それだけに限られるものではないし、また、用いられる触媒も実施例に限られるものではないのは言を待たない。

本発明触媒を用いて例えば NO_x を含有する排ガス中へ還元性ガスとしてアンモニアを添加

し、 $200 \sim 600$ °Cの処理温度において、空気速度 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{ 時}^{-1}$ の割合で処理する場合、高い浄化効率で長時間にわたり排ガスの無害化を行うことができる。なおアンモニアの添加量は硫酸化物に対して少くとも $2/3$ モル比で加える必要があるが、完全浄化が必ずしも要求されない場合にはアンモニア量を減じることができる。

以下、実施例により詳しく説明する。

実施例 1

球径 8 mm の多孔質アルミナから成る担体に通常の合成法により、硫酸鉄及び硫酸バナジウムを $\text{Fe}/V = 1/3$ （原子比）の割合で担持した。担持物質成分はアルミナに対して 5.0 wt\% 含有されている事が確認された。（この触媒をAとする。）

触媒Aの表面に通常のパン型造粒機を用いて Fe_2O_3 を塗布し、 500°C で焼成し被覆した。（この触媒をBとする。）顕微鏡による観察では、表面に、およそ $50 \mu\text{m}$ の Fe_2O_3 層が被覆

された二重構造を持つ事が確認された。

以上より得られた触媒 A, B を元填した触媒槽を 300 °C に保持し、そこへ、B 製油を焚くボイラーからの排ガス（およそ、NO 100 ppm, SO₂ 150 ppm, CO₂ 10%, 水蒸気 10%, O₂ 4%, 残部 N₂ よりなる）を触媒槽に対して空間速度 5000 hr⁻¹ で 1000 時間通過させた。（この触媒をそれぞれ A', B' とする。）

これらの触媒 A, A', B, B' 及び C' の表面の Fe₂O₃ 層を除去した触媒 C' について触媒各 40 cc を石英ガラス焼成管に充填し、NO 150 ppm, SO₂ 150 ppm, NH₃ 150 ppm, O₂ 1.5%, 水蒸気 10%、残部窒素からなる混合ガスを空間速度 5 × 10³ hr⁻¹ で通過させ NO 淨化率 $(\frac{NO(\text{入口}) - NO(\text{出口})}{NO(\text{入口})} \times 100)$ を測定した。

また、これらの触媒の表面の元素を蛍光 X 線分析により分析した。1000 時間テスト後のサンプルからは触媒成分の亜鉛、鉛黄及び少量の鉄が検出されたが、その内鉛黄についての測定結果

を浄化率と共に表 1 に示す。

表 1

	300 °C における浄化率	S (Kα 1 次)
A	80%	—
A'	75%	600 cps
B	78%	—
B'	77%	650 cps
C'	79%	30 cps

実施例 2

実施例 1 と同様の製法で、実施例 1 の触媒 A の表面に、およそ 70 μm の Mn₂O₃ 層を被覆した触媒 C を得た。この触媒 C を実施例 1 と同様の条件でテストした結果を表 2 に示す。なお、実施例 1 と同様に、触媒 C' は触媒 C をボイラー排ガスに 1000 時間曝したもの、触媒 C'' は触媒 C' の表面の Mn₂O₃ 層を除去したものである。

表 2

	300 °C における浄化率	S (Kα 1 次)
A	80%	—
A'	75%	600 cps
C	77%	—
C'	76%	680 cps
C''	79%	10 cps

これらの結果から明らかな様に触媒 A, A' では排ガス成分中の鉛黄酸化物等により活性成分が被覆を受け、活性が劣化しているのに對し、触媒 B, B', B'', C, C', C'' では鉛黄酸化物等の成分（主に SO₂ と考えられる）は、実験的に表面に被覆した Fe₂O₃, Mn₂O₃ に吸着され触媒成分にまでは到達しておらず触媒活性の劣化が少なくなっていることがわかる。なお、実施例 1 と同様にして、他の触媒成分を用い、触媒成分とは異なる多孔質な種々の物質を被覆した二重構造を有する本発明触媒について実験した結果は、同様に良好な結果が得られた。

第 1 頁の続き

②発明者 高山勝

東京都千代田区内神田 2 丁目 14
番 6 号 東京電気化学工業株式
会社内